

⑫ 公開特許公報(A) 平4-166233

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月12日

B 01 J 31/04
C 10 G 49/04Z 2104-4G
2115-4H

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 水素化処理触媒の製造方法

⑮ 特 願 平2-288477

⑯ 出 願 平2(1990)10月29日

⑰ 発 明 者 金 井 勇 樹 千葉県市川市中国分3-18-35

⑱ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

明 細 書

1. 発明の名称

水素化処理触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 触媒用担体に周期率表第6族金属と第8族金属とを活性金属として担持した触媒に、該触媒中の活性金属の総モル数に対して0.3～5.0倍モル量のアルコキシカルボン酸を添加した後、200℃以下で乾燥させることを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

(2) 触媒用担体に周期率表第6族金属と第8族金属とリンとを担持した触媒に、該触媒中の活性金属の総モル数に対して0.3～5.0倍モル量のアルコキシカルボン酸を添加した後、200℃以下で乾燥させることを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

(3) 触媒担体に周期率表第6族金属と第8族金属とを含む溶液を含浸させた後、該含浸物を200℃以下で乾燥して触媒を得、該触媒中の活性金属の総モル数に対して0.3～5.0倍モル量のアル

コキシカルボン酸を添加した後、200℃以下で乾燥させることを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

(4) 触媒担体に周期率表第6族金属と第8族金属とを含みかつリンを含む溶液を含浸させた後、該含浸物を200℃以下で乾燥して触媒を得、該触媒中の活性金属の総モル数に対して0.3～5.0倍モル量のアルコキシカルボン酸を添加した後、200℃以下で乾燥させることを特徴とする水素化処理触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は炭化水素油用水素化処理用触媒の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

炭化水素油の水添、脱硫、脱窒素、分解等を行なう水素化処理に使用される触媒としてアルミナ、チタン、シリカ、活性炭等の多孔性触媒担体に周期率表第6族金属と第8族金属とを活性金属として担持した触媒が使用されている。一般に第6族

金属としては Mo や W が用いられ、第 8 属金属として Ni や Co が用いられているが、これらの活性金属は触媒担体上に酸化物態で担持されており活性を示さない。そのため、適当な予備硫化処理を施し硫化物態として触媒として使用されている。

ところで、水素化処理触媒では触媒の活性サイトが活性金属硫化物の表面に形成される。よって、金属硫化物の表面積が大きくなるほど活性サイトの数が増加し、結果として高活性な触媒が得られることが知られている。硫化物の表面積を大きくするために金属硫化物を微細化し、高分散化することが試みられ各種の方法が開示されている。例えば、特開昭 59-102442、59-69147 号公報では、クエン酸やリンゴ酸等のカルボン酸と活性金属との混合溶液をアルミナ等の触媒担体に含浸させた後、乾燥し、焼成する方法を開示している。これらの製造方法は活性金属とカルボン酸とで錯イオンを形成し、これを担持させることにより活性金属の凝集の防止を目的とするものであるが、いずれの方法も最終段階で含浸させたものを焙焼して

いるため必ずしも十分な結果が得られていない。

[発明が解決しようとする課題]

最近 EP 0181035(A2) 号公報でニトリロ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミンの様な含窒素有機化合物を錯化剤として使用し、これら錯化剤と活性金属との混合液をアルミナ担体やシリカ担体に含浸させた後、200℃以下で乾燥させ、焙焼しない方法が開示された。確かにこの方法により製造された触媒の活性は従来品より高い値を示している。しかし、近時提出された答申によりば、排ガス規制の強化に伴い軽油中の硫黄分を 0.05 重量%以下に低下することが要求されている。この要求を満たすには前記 EP 0181035(A2) 号公報に開示された方法で製造した触媒でも十分ではない。

本発明の目的は上記答申を実現させるに十分な高活性の水素化処理触媒の製造方法の提供にある。

[課題を解決するための手段]

上記課題を解決するための本発明の方法は、触媒用担体に周期率表第 6 属金属と第 8 属金属とを

活性金属として担持した触媒に、あるいは周期率表第 6 族金属と第 8 族金属とリンとを担持した触媒に、該触媒中の活性金属の総モル数に対して 0.3 ～ 5.0 倍モル量のアルコキシカルボン酸を添加した後、200℃以下で乾燥させるものであり、好ましくは触媒担体に周期率表第 6 属金属と第 8 属金属とを含む溶液を含浸させた後、あるいは触媒担体に周期率表第 6 族金属と第 8 族金属とを含みかつリンを含む溶液を含浸させた後、該含浸物を 200℃以下で乾燥して触媒を得、該触媒中の活性金属の総モル数に対して 0.3 ～ 5.0 倍モル量のアルコキシカルボン酸を添加した後、200℃以下で乾燥させるものである。

本発明に使用できるアルコキシカルボン酸としてはメトキシ酢酸、エトキシ酢酸、メトキシ安息香酸、メトキシフェニル酢酸等が挙げられる。

[作用]

本発明に使用する触媒は、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、活性炭等の多孔質物質を触媒用担体として、これに周期率表第 6 属金属と

第 8 属金属とを活性金属として担持させたもの、あるいは周期率表第 6 族金属と第 8 族金属とリンとを担持させたものである。そして、第 6 属金属としては Mo 又は / 及び W を用い、第 8 属金属として Co 又は / 及び Ni を用いる。それぞれの活性金属の担持量は水素化処理用触媒として一般的に採用されている値、すなわち第 6 属金属は酸化物として 5 ～ 30 重量%とし、第 8 属金属は酸化物として 1 ～ 8 重量%とすることが好ましい。これらの金属の担持に際しては、例えば酸化モリブデンと炭酸コバルトとを水に懸濁させ、次いで煮沸することにより溶解し含浸させるが、含浸物の乾燥は活性金属の凝集を防止するために 200℃以下で行うことが好ましい。

また、リンは活性金属を含浸させる際に安定化剤として作用するようであり、より一層活性が向上する。そのためリンは P_2O_5 として 0.1 ～ 8 重量%含有させることが好ましく、リン源として正リン酸等の各種のリン酸を用いることができる。

本発明の水素化処理触媒では活性金属がアルコ

キシカルボン酸と錯化合物を形成し、触媒担体に安定化して担持されている。アルコキシカルボン酸を錯化剤として選択するとなぜ前記含窒素有機化合物を錯化剤として用いたものより高活性になるのかは明確ではない。しかし、エトキシ酢酸を用いて本発明の方法で作成した触媒とエチレンジアミンを用いて前記上記 EP 0181035(A2) 号公報に開示された方法に従い作成した触媒と従来の錯化剤を用いない触媒とを用いて測定した窒素吸着法による BET 比表面積がそれぞれ 232、192、156 m^2/g であることから、アルコキシカルボン酸は活性金属を分散する効果が極めて高く、この結果本発明の方法により作成した触媒が高活性となるものと思われる。

本発明の触媒の乾燥温度を 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下とするのは、錯化剤であるアルコキシカルボン酸の分解や揮発を防止するためである。添加量をモル量で活性金属の総モル量の 0.3 ~ 5.0 倍量とするのは、0.3 倍未満では活性金属を十分錯化できず、5.0 倍を越えると予備硫化時に錯化剤が完全に分

解除去されず、炭素分が活性金属上に析出し硫化を妨害して活性を低下させることになるからである。

[実施例 - 1]

比表面積 280 m^2/g 、細孔容積 0.75 ml/g の γ -アルミナ担体 100 g に三酸化モリブデン 19.3 g、炭酸コバルト 8.2 g、85 % りん酸 6.2 g と水とから調整した活性金属水溶液 100ml を含浸させ、110 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間かけて乾燥した。これを繰返して必要量の乾燥物を得た。次に、該乾燥物 50 g に第 1 表に示した錯化剤を同表に示した含浸量に従い含浸させ、110 $^{\circ}\text{C}$ で 10 時間乾燥し本発明の方法による触媒 A、B、C、D と EP 0181035(A2) 号公報で開示された方法による触媒 E F G H とを作成した。なお、第 1 表中の含浸量は触媒に含まれる Mo と Co の総モル数に対する倍数であり、この値が 1 の場合は等モル量含浸させたことを示す。

触媒 A、B、C、D、E、F、G、H の Mo 含有量はいずれも MoO_3 として 15 重量%であり、

Co の含有量はいずれも CoO として 4 重量%であり、P の含有量はいずれも P_2O_5 として 3 重量%であった。

この触媒 A、B、C、D、E、F、G、H を用いて以下の条件で以下の性状のクウェート常圧軽油の水素化脱硫試験を行った。

(クウェート常圧軽油の性状)

| | |
|---------------------------------|-------|
| 比重 (15 / 4 $^{\circ}\text{C}$) | 0.844 |
| 硫黄 (%) | 1.55 |
| 蒸留性状 (初留点 $^{\circ}\text{C}$) | 231 |
| (50 Vol % $^{\circ}\text{C}$) | 313 |
| (終点 $^{\circ}\text{C}$) | 390 |

(試験条件)

| | |
|--|-----|
| 触媒量 (ml) | 15 |
| 原料油液空間速度 (hr^{-1}) | 2 |
| 反応水素圧力 ($\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$) | 30 |
| 反応温度 ($^{\circ}\text{C}$) | 330 |
| 水素/油流量比 ($\text{NI}/1$) | 300 |
| 通油時間 (hr) | 88 |

得られた水素化脱硫活性は反応速度定数の相対

値で示すこととし、速度定数は脱流反応速度が原料の常圧軽油の硫黄濃度の 1.75 乗に比例するとして算出した。基準として用いたものは従来例の触媒 L とし、これの速度定数を 100 とした。

得られた結果を第 1 表に併せ示した。

(以下この頁余白)

第 1 表

| 触 媒 | 錯 化 剤 | 含 浸 量 | 相 対 反 応 速 度 定 数 |
|-----|------------|-------|--------------------|
| A | メトキシ酢酸 | 2.5 | 191 |
| B | エトキシ酢酸 | 2.5 | 193 |
| C | メトキシ安息香酸 | 1.8 | 158 |
| D | メトキシフェニル酢酸 | 1.8 | 151 |
| E | EDTA | 0.6 | 132 |
| F | ニトリロ三酢酸 | 0.85 | 138 |
| G | ジエチレントリアミン | 2.5 | 121 |
| H | エチレンジアミン | 2.5 | 100 |
| I | エトキシ酢酸 | 2.5 | 185 |
| J | メトキシ酢酸 | 2.5 | 197 |
| K | エトキシ酢酸 | 2.5 | 201 |
| L | メトキシ酢酸 | 2.5 | 212 |
| M | エトキシ酢酸 | 2.5 | 210 |

第 1 表より本発明の方法により作成した触媒の活性は、従来の触媒の中で最も活性が高いとされている EP 0181035(A2) 号公報で開示された方法

擬ベーマイトアルミナ担体 (Al_2O_3 , 92.8 重量 %) 100 g に三酸化モリブデン 17.9 g、炭酸コバルト 7.6 g、85 % りん酸 5.7 g と水とから調整した活性金属水溶液 100 ml を含浸させ、110 °C で 5 時間かけて乾燥した。次に、該乾燥物 50 g にメトキシ酢酸 (触媒 J)、エトキシ酢酸 (触媒 K) とをそれぞれ第 1 表の含浸量に従い含浸させ、110 °C で 10 時間乾燥し本発明の方法による触媒 J、K を得た。

触媒 J、K の Mo 含有量はいずれも MoO_3 、として 15 重量 % であり、Co の含有量はいずれも CoO として 4 重量 % であり、P の含有量はいずれも P_2O_5 、として 3 重量 % であった。

この触媒 J、K を用いて実施例 - 1 と同様に水素化脱硫試験を行った。得られた結果を第 1 表に併せて示した。

第 1 表より触媒 J、K も触媒 E、F、G、H より極めて活性が高いことがわかる。

[実施例 - 4]

シリカ・アルミナ担体 (SiO_2 、として 10 重量

で作成した触媒 E、F、G、H と比較し極めて高いことがわかる。

[実施例 - 2]

実施例 - 1 で用いた γ-アルミナ担体 100 g に三酸化モリブデン 19.3 g、炭酸コバルト 8.2 g、85 % りん酸 6.2 g、エトキシ酢酸 39.0 g と水とから調整した活性金属水溶液 100 ml を含浸させ、110 °C で 5 時間かけて乾燥した (触媒 I)。このエトキシ酢酸の量は Mo と Co の総モル数の 2.5 倍モル量である。

触媒 I の Mo 含有量はいずれも MoO_3 、として 15 重量 % であり、Co の含有量はいずれも CoO として 4 重量 % であり、P の含有量はいずれも P_2O_5 、として 3 重量 % であった。

この触媒を用いて実施例 - 1 と同様に水素化脱硫試験を行った。得られた結果を第 1 表に併せて示した。

第 1 表より触媒 I も触媒 E、F、G、H より極めて活性が高いことがわかる。

[実施例 - 3]

%、比表面積 325 m^2/g 、細孔容積 0.69 ml/g) 100 g に三酸化モリブデン 19.3 g、炭酸ニッケル 8.2 g、85 % りん酸 6.2 g と水とから調整した活性金属水溶液 110 ml を含浸させ、110 °C で 5 時間かけて乾燥した。次に、該乾燥物 50 g にメトキシ酢酸 (触媒 L)、エトキシ酢酸 (触媒 M) とをそれぞれ第 1 表の含浸量に従い含浸させ、110 °C で 10 時間乾燥し本発明の方法による触媒 L、M を得た。

触媒 L、M の Mo 含有量はいずれも MoO_3 、として 15 重量 % であり、Co の含有量はいずれも CoO として 4 重量 % であり、P の含有量はいずれも P_2O_5 、として 3 重量 % であった。

この触媒 L、M を用いて実施例 - 1 と同様に水素化脱硫試験を行った。得られた結果を第 1 表に併せて示した。

第 1 表より触媒 L、M も触媒 E、F、G、H より極めて活性が高いことがわかる。

以上のことより、本発明の方法で作成した触媒の活性は極めて高いことがわかる。

[発明の効果]

本発明の方法で作られた触媒の活性は極めて高く、その結果、炭化水素油の深度脱硫や脱窒素等の高度な水素化処理が可能となる。

特許出願人 住友金属鉱山株式会社